



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (特許法第30条第1項の(1))

昭和 49 年 1 月 28 日

特許庁長官 斎藤 英 雄

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 1
3. 発 明 者 広島県安芸市西築3丁目1 小島 登 雄
井 手 文 雄 (ほか 3 名)
4. 特許出願人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
電話 (272) 4321 (大代表)

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役 金 澤 三 郎

5. 代 理 人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 外原 士 吉 沢 敏 夫

6. 添付書類の目録

- | | | |
|-----------|----|-------|
| (1) 明 細 書 | 1通 | 万 大 査 |
| (2) 図 面 | 1通 | |
| (3) 願書副本 | 1通 | |
| (4) 委任状 | 1通 | |

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 (1) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも50% (重量比、以下同様) 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 99.1~10部 (重量比、以下同様) と

- (2) (A) 90~85% のメチルメタクリレート (a)、10~5% のアクリル酸エステル (b)、および 0~10% の (A) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた共重合体 99~5% と (B) 90~100% のメチルメタクリレートと 0~10% のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体 1~5% とからなり、(A) 成分の重合系に (B) の単量体成分を添加して重合するか、もしくは (B) 成分の重合系に (A) の単量体成分を添加して重合

① 特開昭 50-123761

② 公開日 昭50.(1975) 9.29

③ 特願昭 49-11625

④ 出願日 昭49.(1974) 1.28

審査請求 未請求 (全13頁)

庁内整理番号

6843 48
6692 48
6692 48

⑤ 日本分類

250C/21.83
250C/42.18/
250A294

⑥ Int. Cl²

C08L 27/06
C08L 33/12

して得た共重合体に対して 0.1~5% の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも 99% 以上が 20~3000 の数値を有する二級重合体 0.1~50部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

- 2 (1) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも50% 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体と共重合体またはこれらの混合物 99.1~10部と

- (2) (A) 90~85% のメチルメタクリレート (a)、10~5% のアクリル酸エステル (b)、および 0~10% の (A) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた共重合体 99~5% と (B) 90~100% のメチルメタクリレートと 0~10% の共重合可能な単量体とから得られた共重合体 1~5% とからなり、(A) および (B) 両単量体成分をそれぞれ別個に共重合体、コアブラス状でブレンドした後、共重合体に対して 0.1~5%

の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少なくとも90%以上が30~500 μ の粒子径を有する重合体混合物の1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

よ 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくは少なくとも90%（重量比、以下同様）以上のメチルメタクリレートを含むメチルメタクリレート系成分と、メチルメタクリレート70~95%、アクリル酸エステル10~45%およびこれらと共重合可能な単量体の0~20%から得られる重合体成分の0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる重合体をさらに塩化ビニル系樹脂とから成る良好な加工特性を有する新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは各種物理的および化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工領域が

性が悪いほか、ゲル化速度や深絞り等の加工特性が改善されない。

以上のものに較べるとメチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は（特公開40-5311、特公開40-5312、特公開40-5313）塩化ビニル樹脂組成物のゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張強度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果が認められ、製法分野での二次加工性が大巾に改良されるが、反則、未ゲル化物（フィッシュアイ）が発生し易く、押出しフィルム等とした場合、光沢が欠如する等成形品の品質上懸念がある。また、特に軟質の塩化ビニル樹脂に配合した場合は、耐油性を殆んど示さないために添加ポリマーは無数の未ゲル化物となつて存在しこの意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

又、上記メチルメタクリレート系共重合体は耐熱粘度が高いために、成形時にはトルクが増大し、高速成形が困難なことが大きな欠点であ

ればかりでなく、ゲル化速度が遅い等の種々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加によつてこれらの欠点がある程度解決されることはよく知られているが、可塑剤の添加は可塑剤の揮発、過熱等の問題を生じるほか成形品の機械的性質が低下する懸念がある。一方、成形品の表面を平滑にし、長時間の成形中密らぬ光沢を保持したりゲル化速度を速めたり、深絞りを可能にしたりという、いわゆる加工性の向上を目的として、塩化ビニル樹脂と相溶性を有する或種の共重合体を加工助剤としてブレンドすることが従来から検討されてきた。しかし、これらはいづれも重大な欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとスチレンとの共重合体を用いる方法（特公開33-4140）は、これに添加した塩化ビニル樹脂組成物の溶融粘度の低下がごく微かであり、成形品の表面を平滑にする効果が少ない。スチレンとアクリロニトリルとの共重合体（特公開34-3334）を添加したものは塩化ビニル樹脂組成物の熱安定

る。又、メチルメタクリレート系重合体は重合体のガラス転移温度（ T_g ）が高いため、共重合体にて合成したエマルジョンを凍結して得られる粉体は1 μ 以下の微粒子が多量に生成し、極めて作業性が悪く、生産工程上、種々の困難を伴ふ。

上記欠点を補うため、懸濁重合により本共重合体を製造した場合は生成粒子が大（約100 μ ）であり、粉体取扱に上極めて有利であるが、懸濁重合によつて製造された共重合体を塩化ビニル系樹脂に配合した場合は粒子のみかけの濃度エネルギーが大きいため塩化ビニル系樹脂への分散性が悪く、ブツが多発して良好な成形物が得られない。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や製造に関し、広範囲な検討を行つた結果、少なくとも90%以上のメチルメタクリレートを含む共重合体と、メチルメタクリレート70~95%、アクリル酸エステル10~45%およびこれら

と共重合可能な単量体0～50%との共重合体とから得られる二成分混合物、あるいは重合体混合物に0.1～5%のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも5%以上が30～300Åの粒子径を有した混合物を用いることによつて調製のみならず軟質の塩化ビニル樹脂組成物に対しても優れた分散性を有したポリ、高透明性でもトルクが増大せず、かつ、ゲル化速度が速く高温での引張り伸度が大きいなどの優れた加工特性が得られることを発見するに至つた。

即ち、本発明組成物は

(I) ポリ塩化ビニルもしくは多くとも80% (重量%)、以下同様)以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体と^{0.1%以上}共重合体、またはこれらの混合物79.9～20.1部(重量部、以下同様)と

(II) (A) 50～85%のメチルメタクリレート (a) 10～45%のアクリル酸エステル (b) および (a) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた重合体 (d) 99～51%と

と0～10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体1～99%とからなり、該(a)および(b)単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドして該共重合体に対し0.1～5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも5%以上が30～300Åの粒子径を有した重合体混合物(II)0.1～30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物である。

本発明は塩化ビニル系樹脂本来の特性を損うことなく更に種々の加工特性を付与し、トルクの増大という本質的な問題を解決し、しかも硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルへの分散性を改善することによつて軟質分野への加工助剤の進出を可能ならしめた点にその意義がある。

本発明の組成成分(II)の調製法は、次のように大別される。

1. メチルメタクリレートとアクリル酸エステル両者を主成分とする共重合体(II成分)を

(a) 50～100%のメチルメタクリレートと0～10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体1～99%とからなり;

(A)成分の重合系に(b)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(A)成分の重合系に(c)の単量体成分を添加して重合した後、該共重合体に対して0.1～5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも5%以上が30～300Åの粒子径を有した二成分混合物(II)0.1～30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物; ならびに

(I) ポリ塩化ビニルもしくは多くとも80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体と^{0.1%以上}共重合体又はこれらの混合物79.9～20.1部と、

(II) (A) 50～85%のメチルメタクリレート (a) 10～45%のアクリル酸エステル (b) および (a) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた共重合体 (d) 99～51%と

(B) 50～100%のメチルメタクリレート

乳化重合後、メチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物(II成分)を添加重合するか、もしくはメチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物(II成分)を乳化重合後、上記(A)の単量体成分を添加重合するか、もしくは、(A)成分および(B)成分の各単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドする。

2. 上記ラテックスの凝析反応の前、もしくは後で、該共重合体に対して0.1～5%のアニオン性界面活性剤を加え、つづく凝析、固化反応中で界面粒子の肥大化を進行させる。

即ち、本発明の特徴は、1つは、重合体自体の組成にあり、他の1つは上記組成物の凝析粒子を肥大化させることにより、種々の優れた加工特性を発現させることにある。

まづ重合体の組成について説明する。

組成成分(II)の(A)成分中、メチルメタクリレート (a) が50～85%でアクリル酸エステル (b) が10～45%であることは、本発明の一つの特

量であり、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エステル(4)が ϕ を越えると塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下する結果、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は顕著に悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題をもたらす。

本発明においてメチルメタクリレート(4)を ϕ 0〜 ϕ 3とする事は、上記からも明らかとなり優れた透明性、耐熱着色性ならび分散性を得るための各構成条件である。

以上の理由から、アクリル酸エステル(4)は ϕ 5以下であるが未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少なくとも(4)成分中、 ϕ 10以上が必要である。このことは実施例1、2、3および4の表1、2、3および4に実証されている。

(4)成分が ϕ 7〜 ϕ 10に対して、(5)成分であるメチルメタクリレート(5)を主成分とする共重合体が ϕ 1〜 ϕ 3であることも本発明の特徴の一つである。(5)成分が ϕ 4以下であることが未

多以下の量で使用する。単量体(4)としては、例えば、スチレン、不飽和エトリル、ビニルエステル、あるいはジビニルベンゼン、エチレンジグリコールジメタクリレート等の多官能性単量体、ならびエーブチルメタクリレート、エーエチルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

(4)成分中、エチルメタクリレートが ϕ 0〜 ϕ 100であるのは、優れた二次加工性を得るために必要なのであつて、 ϕ 10未満では分散性、透明性は良好であつても、高温での伸度、ゲル化速度などの二次加工性が悪くなる。(4)成分中のメチルメタクリレートと共重合可能な単量体としては、それぞれの使用目的によつて適宜に使用される。これらの単量体としては、スチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステルあるいはエーブチルメタクリレート、エーエチルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル、エチルアクリレート、

ゲル化物が発生し、 ϕ 10、軟質樹脂との配合に際し分散性が著しく低下する。いわゆる二次加工性を向上する目的でゲル化速度や高温での伸度を大にするために、(4)成分は少なくとも ϕ 10以上が使用される。 ϕ 10未満では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(4)成分と(5)成分の相乗効果によつて分散性、透明性、および二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらのことは後記の表1および2に実証されている。

(4)成分中のアクリル酸エステル(4)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、エーブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、エーエチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等が挙げられ、これらは単独もしくは二種以上を組合せて用いることができる。これらの中でも、特にエチルアクリレート、エーブチルアクリレートが好ましい。

(4)成分中の(4)(4)と共重合可能な単量体(4)は、本発明の特徴を損わないために各構成要素の ϕ 0

エーエチルヘキシルアクリレート、エーブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、更にジビニルベンゼン、エチレンジグリコールジメタクリレート等の多官能単量体である。

上記二成分混合物あるいは混合物混合物は、塩化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度にも優れた分散性を示すが、ゲル化特性、成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度が有利である。例えば ϕ 14/100のクロロホルム溶液で ϕ 50で測定した還元粘度が、1.2以上が好ましい。

二段重合物ならび混合物混合物を合成する際の乳化重合では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレッドックス系の重合開始剤が用いられる。重合度は溶剤移動率、重合温度等、一般の方法にて任意に調節される。

次に異相粒子の肥大化について述べる。

上に述べた如く、ポリマー組成を定めるとともに、よつて二次加工性を中心とする種々の優れた特

性を得られる。しかしすでに述べたようにメタルメタクリレート系の重合体は、それ自体のガラス転移温度が高いため、膜固条件の適正性が狭く膜固粒子が極めて小で、作業性が著しく悪い他、二次加工性の向上につながらず粘着性の高さが、反面、成形加工時での押出しトルク増大に必ずつづくため、高圧成形などには不適であるなどの一次加工性上の大きな問題点がある。

本発明は、これらの問題点を全て解決したものである。即ち、該共重合体に対し0.1~5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、膜析固化するることによつて、膜固粒子の肥大化反応を生じさせ、少なくとも1.5μm以上が20~500μmの粒度分布を有するような重合体を製造することによつて、上記作業性の問題はもろろんのこと押出しトルクの増大という一次加工上の問題点も解決した。

上記膜固についての理論的解説は充分とはいえないが、後添加するアニオン性界面活性剤が

レンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物などのアニオン性界面活性剤が用いられる。

添加量はエマルジョン中の重合体に対して0.1~5%が加えられる。0.1%未満では粒子の肥大化反応が進行し難く、又トルクも増大する。5%をこえると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が悪化してくるので好ましくない。

上記アニオン性界面活性剤は適量の水溶液にして重合体ラテックス中に添加し、酸を含む膜固液中で膜析、固化させるが、重合体ラテックスの膜析後アニオン性界面活性剤を加え、つづいて膜固固化反応を進行させても、肥大化反応は容易に進行する。

膜固剤としては、使用するアニオン性界面活性剤の種類によつて使いわけられるが、一般に膜析性もしくは、酸、塩基用系が望ましい。

添加剤としては、上記アニオン性界面活性剤以外にカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることが不可能ではないが、そ

エマルジョン粒子の表層に吸着され、酸を含む膜固の過程中でくりかえされる粒子間の衝突中液層の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。従つて、以下の無機物は容易に20%以上の肥大化粒子になる。又上記粒子の表層に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル系樹脂に配合された場合一時的清剤としての働きを持つため、成形時でのトルクは増大せず、かくして優れたメタルメタクリレート系の二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れた重合体が合成される。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロジン酸ソーダ塩、フェニルポリエトキシアルキルサルフェート塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタ

れぞれ膜析反応の可否、塩化ビニル樹脂への溶性の有無等によりその効果は著しく小さい。

又、重合体に相溶し、塩化ビニル樹脂と親和性を有する他置のものが、両相を思惟て試みられる。例えば、ジメチルメタクリレート（以下DMMA）を多量に用いると粒子の肥大化が生ずるが、上記粒子は、塩化ビニル樹脂に配合すると無数のブツを発生し使用することができない。かくしてアニオン性界面活性剤が最も優れた効果を有する。

上記重合体は乾燥中に二次凝集によつてみかけ上1000μm以上の膜粒子ができることがあるが、これはみかけ上のもので、アニオン性界面活性剤にて肥大化されたものとは本質的に異なるが、ヘンツェルミキサー等で容易に粉砕され、かくして少なくとも95%以上が10~1000μmの粒度を有する共重合体得られる。

次に塩化ビニル系樹脂(I)と(II)成分および(III)成分からなる重合体組成物(IV)との混合方法は一般に行われている方法に従つて行うことができ、

制限はない。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は安定剤、滑剤、耐熱酸化剤、可塑剤、着色剤、充實剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例

攪拌機および温度冷却器つち反応器に、重量水200部、ジアルキルスルホ酸エステルアルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.5部ならびにメチルメタクリレート70部、エチルアクリレート30部、モノオクチルメルカプタンの0.05部とを仕込み、容器内を窒素にて脱気したのち、攪拌下、反応容器を45℃に昇温し、4時間加熱攪拌して反応を完結させた（この組成要素の(4)成分に相当）。その後メチルメタクリレート9部とブチルメタクリレート1部との混合物（この組成要素の(4)成分に相当）を30分間て連続添加し、添加後、更に1時間30分加熱攪拌後、冷却する。更に生成ラテックス中

は300〜150μ=14%、150〜100μ=8%、100〜50μ=14%、50〜20μ=14%、20μ以下が5%で概ねて微粉が多かった。更に試料(4)の合成手順にちつて10部のメチルメタクリレート、30部のエチルアクリレートを重合後、60部のメチルメタクリレートと4部のブチルメタクリレートとを添加重合したものを比較例(4)とした。更に、30部のメチルメタクリレートと20部のエチルアクリレートを重合後、20部のメチルメタクリレートと4部のブチルメタクリレートとの混合物（(4)成分としてはメチルメタクリレート80部、ブチルメタクリレート20部の割合となる）を添加重合して比較例(5)とし、また、同様にして30部のメチルメタクリレートと30部のメチルアクリレートを重合後、20部のメチルメタクリレートと4部のブチルメタクリレートとの混合物（(4)成分としてはメチルメタクリレート40部とブチルメタクリレート30部の割合となる）を添加重合して比較例(6)とした。更に通常の乳

の重合体に対して、(6)のオレイン酸カリウムを加え、10分間攪拌したのも硫酸と塩化アルミニウムを用いて塩析し、押濾、水洗、乾燥して試料(4)を得た。同様な操作にて試料(5)、(6)を合成した。但し試料(5)は30部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、この重合系に30部のメチルメタクリレートと30部のブチルメタクリレートの混合物を添加して重合したものであり、また、試料(6)は30部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、40部のメチルメタクリレートと4部のブチルメタクリレートの混合物を添加重合させたものである。

発明例(4)の粒度分布を測定したところ、300〜150μ=14.1%、150〜100μ=8.3%、100〜50μ=11.3%、50〜20μ=13.3%、20μ以下=0.4%であり、発明例(4)にもほぼ同様の範囲にあつた。又、3%のオレイン酸カリウムを添加しない以外は、試料(4)と全く同一の方法にて比較例(7)を合成した。粒度

化重合の方法にて30部のメチルメタクリレートと70部のエチルアクリレートとの共重合体（比較例(4)）、40部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとの共重合体（比較例(5)）ならびにポリメチルメタクリレート（比較例(7)）を合成した。上記試料を、0.1g/100mlクロロホルム溶液中で55℃にて測定した還元粘度はいずれも3.0〜4.0の間であつた。

上記試料の各3部をポリ塩化ビニル（平均重合度、715）100部、ジブチル錳マレート1.5部、ブチルメタアレート1.0部および滑剤0.7部と共にヘンシェルミキサーにて混合し、内温130℃にてブレンダーを終了し、以下の試験に供した。又、軟質配合としては、ポリ塩化ビニル（平均重合度1100）100部、ジオクチルフオレート30部、エボキレ系安定剤4部、滑剤0.5部に上記試料4部を入れ、ヘンシェルミキサーにて105〜110℃で溶解しブレンダーを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて、加工性を検討した結果を表1に示した。

以下参照

表1 (A)成分の割合が異なる組成物の例

試料番号	二段重合物の組成 (A)成分の割合				加工特性						
	米10	米5	米3	米1	米10	米5	米3	米1	米10	米5	米3
(1)	70	20	7	1	1.5	A	A	A	0.3	0.0	A
(2)	50	30	25	2	3.4	A	A	A	0.3	0.1	A
(3)	25	30	47	5	3.4	A	A	A	0.3	0.0	A
(4)	0	30	25	2	3.3	A	A	A	0.3	0.0	A
(5)	10	20	17	9	3.4	0	0	0	0.3	0.0	A
(6)	50	30	25	6	3.4	A	A	A	1.0	0.0	A
(7)	30	20	27	3	3.5	A	A	A	1.2	0.0	A
(8)	30	70	0	0	3.3	A	A	A	3.3	0.0	A
(9)	70	30	0	0	3.5	A	A	A	1.0	0.0	A
(10)	0	0	100	0	3.3	0	0	0	0.0	0.0	D

- 米10 メチルメタクリレート
 米5 エチルメタクリレート
 米3 ブチルメタクリレート
 米4 $0=0.109/100=0.109$ クロロホルム中の粘度(25℃)
 米5 エーダイシートを厚さ0.3mmのシートを作成(押出温度 $0_1=120$ 、 $0_2=160$ 、 $0_3=180$ 、 $0_4=190$ 、ダイス=1.0mm)し、未ゲル化物の数を肉眼判定した。Aがなし、Dが無数にある場合、Bはその中間点とする。
 米6 上記エーダイシートを 2×3 cmに切り、アルミ製の皿で固定後、15分間加熱したゲル化オープン中に入れ、熱着色の開始時間を測定した。
 米7 上記エーダイシートを1.5mmにて厚圧プレスして厚さ0.1mmのプレス板を作成し、0.15mmの厚さに準じて曲率を測定した。曲率が小さい程、透明性に優れている。
 米8 フラベンダーブラスターコーダーを用いて、機械

- り温度170℃、回転数30rpm、充填量40g、予熱5分の条件下で連続的に圧力が最大値を示すまでの時間(分)を測定した。時間が短い程ゲル化が早く加工が容易であることを示す。
 米9 米8と同一条件にて示すトルクの最大値を測定トルクの小さい順に並べた時の押出しトルクが小。
 米10 1インチロールを用い、1.5mm×1.5mmの条件にて10分間加熱後、得られたローナシートを1.5mm×1.0mmの条件で厚圧成形し、得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多数認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルメタクリレートが優位量である比較例(4)あるいは(5)成分中のメチルメタクリレート含量が10%未満である比較例(1)、(2)あるいは一段重合物(比較例、(3)(4)(5))に比べて分散性、透明性、熱着色性ならびゲル化特性のいずれにおいても優れることが明らかである。又、比較例(4)より、本発明例の粘度特性に対するオレイン酸カリウ

Aの効果およびトルクの減少への効果が明らかである。

実施例 2

実施例1と同様の反応容器を用い、無水メタクリレート30.0部、ジアルキルスルホニウム塩エスチルソーグ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、ならびメチルメタクリレート8.0部、ユーブチルアクリレート2.0部、ユーオクチルメルカプタン0.01部とを仕込み室温下15分にて4時間攪拌し、重合を完結させた(Ⅱ成分)。同様の条件下で2.5部のメチルメタクリレートと5部のエチルアクリレートとの共重合体を合成した(Ⅲ成分)。

上記(Ⅱ成分)のフタフタスの7.0部と(Ⅲ成分)のラテックス3.0部とをラテックス状で混合後、4部のスチアリン酸ソーグを加え、塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて攪拌し試料(Ⅱ)を調製した。従つて、最終生成物(Ⅱ)はメチルメタクリレート8.0部とユーブチルアクリレート1.0部の(Ⅱ成分とメチルメタクリレート28.5部とエ

チルアクリレート1.5部の(Ⅲ成分)との重合体混合物である。同様にして、6.0部のメチルメタクリレートと4.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体7.0部を3.0部の上記(Ⅱ成分)共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物がメチルメタクリレート8.0部とユーブチルアクリレート2.0部の(Ⅱ成分とメチルメタクリレート28.5部、エチルアクリレート1.5部の(Ⅲ成分)との重合体混合物からなる試料(Ⅲ)を調製した。更に7.0部のメチルメタクリレートと1.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体7.0部を3.0部の上記(Ⅱ成分)共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート4.0部とユーブチルアクリレート2.0部の(Ⅱ成分と、メチルメタクリレート28.5部とエチルアクリレート1.5部の(Ⅲ成分)との重合体混合物からなる試料(Ⅳ)を調製した。また同様の操作にて、4.0部のメチルメタクリレートと6.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体の7.0部と上記(Ⅱ成分)共重合体の3.0部とから最終生成物がメチルメタクリ

レート28.5部とユーブチルアクリレート2.0部の(Ⅱ成分とメチルメタクリレート28.5部とエチルアクリレート1.5部の(Ⅲ成分)とからなる比較例(Ⅱ)を、更に、3.0部のメチルメタクリレートと7.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体7.0部と上記(Ⅱ成分)共重合体3.0部とからメチルメタクリレート1.0部、ユーブチルアクリレート2.0部の(Ⅱ成分とメチルメタクリレート28.5部、エチルアクリレート1.5部の(Ⅲ成分)とからなる比較例(Ⅲ)をそれぞれ調製した。

又、7.5部のメチルメタクリレートと5部のユーブチルアクリレートとの共重合体7.0部(Ⅱ成分)および上記(Ⅱ成分)共重合体3.0部とから、最終生成物がメチルメタクリレート6.5部、ユーブチルアクリレート2.5部の(Ⅱ成分とメチルメタクリレート28.5部、エチルアクリレート1.5部の(Ⅲ成分)とからなる比較例(Ⅳ)を調製した。上記において、ラテックス混合物を塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて塩析する際試料(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)および比較例(Ⅱ)は極めて容易に

塩析し、乾燥後の硬度も試料(Ⅱ)と同程度で良好であつたが、比較例(Ⅱ)、(Ⅳ)では、混合時の攪拌時のガスを発生温度が常温以下になる為に常温で塩析しても、凝固物は凝結し、フレーク状を呈した為に、乾燥後はクワフシャーにて粉砕してその特性を調べた。

以下図は

表 3 (A)成分と(B)成分との重合体混合物の例

試料番号	重合体混合物の組成				未ゲル化率	熱着色性(%)	粘度(ポ)	ゲル化時間(分)	最大粘度(ポ・a)	熱安定性
	MMA	BMA	MMA	EA						
実施例										
(a)	36	14	22.5	1.5	A	>60	5.2	0.3	4.1	A
(b)	42	38	22.5	1.5	A	60	9.3	0.3	4.0	A
(c)	43	9	22.5	1.5	AB	>60	5.3	0.3	4.0	AB
比較例										
(d)	38	43	22.5	1.5	A	40	26.5	0.4	—	A
(e)	14	54	22.5	1.5	A	35	26.3	0.4	—	A
(f)	44.5	3.5	22.5	1.5	B	>60	8.2	0.3	—	0

A: 良好 B: 不良 AB: 中間

固して最終生成物がメチルメタクリレート72部、ユーブチルアクリレート18部の(A)成分とメチルメタクリレート4.5部と0.5部のヨエチルヘキシルメタクリレート(B)成分)からなる試料(a)を調製した。同様にして、上記(A)成分共重合体の38部を43部の(B)成分共重合体と混合して最終生成物が、メチルメタクリレート43部、ユーブチルアクリレート17部の(A)成分とメチルメタクリレート4.5部、ヨエチルヘキシルメタクリレート2.5部の(B)成分とからなる試料(b)を調製した。試料(c)は実施例1で用いたものと同様である。

又、上記(A)成分共重合体の30部を70部の(B)成分共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート22部、ユーブチルアクリレート18部の(A)成分と、メチルメタクリレート4.5部、ヨエチルヘキシルメタクリレート3.5部の(B)成分とからなる比較例(d)を、更に、30部のメチルメタクリレートと10部のユーブチルアクリレートとの共重合体

の30部を70部の上記(B)成分共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート18部、ユーブチルアクリレート22部の(A)成分とメチルメタクリレート4.5部、ヨエチルヘキシルメタクリレート3.5部の(B)成分とからなる比較例(e)を調製した。又、40部のメチルメタクリレートと30部のユーブチルアクリレートとの共重合体を精製と塩化アルミニウムを用いて塩析し、その70部と上記(B)成分共重合体を別個に塩析した30部とをヘンリエルミキサーを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート30部、ユーブチルアクリレート18部の共重合体とメチルメタクリレート22.5部、ヨエチルヘキシルメタクリレート3.5部の共重合体との粉体混合物からなる比較例(f)を調製した。

以上の試料について、実施例1と同様な操作で、塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討し、結果を表3に示した。

(A)成分中のユーブチルアクリレートの量の多い比較例(a)、(f)に較べると、本発明例(d)、(e)、(f)は曇りが少なく、透明性に優れており、熱着色性も優れる他、ゲル化時間も短かく加工性に優れる。又、本発明例(d)、比較例(f)より(A)成分中少なくとも10%以上のユーブチルメタクリレート(この場合は最終生成物中のユーブチルメタクリレートが25%以上)が未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。

実施例 3

実施例1と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、80部のメチルメタクリレートと20部のユーブチルアクリレートとの共重合体(A)成分)ならびに、70部のメチルメタクリレートと30部のユーブチルアクリレートとの共重合体(B)成分)とをそれぞれ乳化重合法によつて合成した。この共重合体(A)成分)の70部と、10部の(B)成分の共重合体とをラテックス状で混合後、3部のポリオキシエチレンアルキルエーテルアオスフエートを加え、減

	選別混合体割合等の関係		加工特性							
	(a) 成分 + (b) 成分		共セル化率	顔着色性	屈曲度 (%)	ソル化時間 (分)	最大伸長率 (%)	軟化温度 (度C)		
試料番号	MEA	BOA + MMA	重量%							
(1)	73	18	9.5	0.5	A	> 60	9.0	0.3	4.5	A
(2)	56	18	25.5	1.5	A	> 60	8.2	0.2	4.4	A
(3)	44	11	42.5	3.25	AB	> 60	8.2	0.2	5.3	AB
比較例										
(4)	28	4	46.5	3.5	0	> 60	7.2	0.3	-	B
(10)	4	34	44.5	3.5	AB	50	39.6	0.6	-	AB
(11)	34	14	27.5	1.5	B	60	13.1	0.4	-	0

一九五二年十月一日

(B)成分が(A)成分より多くなると未ゲル化物が多くなる(比較例(9))、又、(A)成分中エーテルアクリレートが優位量になると特に粘度が大となり、透明性が損われる(比較例(10))、粉体状で混合した場合は特に未ゲル化物が発生し易くなり透明性、熱着色性もラアックス状での混合物に較べて劣る(比較例(11))、これに対し本発明例は全ての加工特性を満足している。

実施例ノと同じ反応条件下にて、セザリ、6部のメチルメタクリレートと0.5部のユーチルアクリレートとを混合させた(100重量分)。次に70部のメチルメタクリレートと30部のユーチルヘキシルアクリレートとの混合物を、時間におたり滴下し、更に、4部のアルキルベンゼンスルホン酸ソーダを加え、攪拌して二液混合物(2)を得た。

両樹を無作化して、 α - β 部のメチルメタクリレートと、 γ - δ 部のエーアチルアクリレートとを重合後、メチルメタクリレートとの開、エーチ

ルヘキシルアクリレート 3.0 部との混合物を添加重合させて試料(1)を、又、4.5.2.5 部のメチルメタクリレートと 2.5.5 部の n-ブチルアクリレートとを重合後、メチルメタクリレート 3.0 部と 1-エチルヘキシルアクリレート 3.0 部との混合物を添加重合させて、試料(2)をそれぞれ合成した。同様な操作にて、4.5.5 部のメチルメタクリレートと 3.5 部の n-ブチルアクリレートとを重合後、メチルメタクリレート 1.0 部と n-ブチルアクリレート 3.0 部との混合物を添加重合して比較例(12)を、又、4.5 部のメチルメタクリレートと 5 部の n-ブチルアクリレートとを重合後 5.0 部の 1-エチルヘキシルアクリレートを添加重合させて比較例(13)を合成した。実施例 11 と同様な操作にて加工性を検討し結果を表 4 に示した。

● 新 著 ● 現代の日本、戦後集の分析と批判

試料 番号	二段重合物の組成		加工特性							
	(1) 成分 MMA 50.4-MMA 39.6	(2) 成分 MMA 50.4-MMA 39.6	未重合 物	熱硬化 性	膨 脹 係 数 (%)	ガラス転 移 温 度 (分)	最大トル ク (kg/cm ²)	軟化温 度 (°C)		
実例例										
(1)	9.5	0.5	90.0	20.0	1	> 10	5.5	0.3	4.3	1
(2)	25.5	1.5	50.0	20.0	1	> 10	9.8	0.3	4.2	1
(3)	52.35	2.25	35.0	20.0	1	4.0	5.6	0.2	5.2	1
比較例										
(12)	64.5	3.5	10.0	20.0	4.3	4.3	22.5	0.4	—	2
(13)	76	4	0	20.0	4.3	3.0	39.8	0.6	—	2

米ノ子ハ

(A)成分中、 β -エチルヘキシルアクリレートが優位量の場合、すなわち、比較例(1)は特に透明性が大きく、耐熱性、耐湿性に劣る。比較例(1)についても同様である。これとは対照的に、 β -エチルヘキシルアクリレートが主成分を占めない本発明例は全ての加工特性において比較例に優れている。

実施例 5

実施例 2 と同様な条件で表 5 に示すような重合体混合物 (1), (2), (3), (4) を合成し、加工特性を測定した結果を表 5 に示した。いずれも加工特性は良好であった。

表 5

試料	重合体混合物の組成										加工特性			
	(1) 成分										透明度	伸縮率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	最大伸長率 (%)
	(2) 成分													
	MEH	MA	EA	BA	EA	BA	EA	BA	EA	BA				
(1)	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	透明	5.0	0.3	4.5
(2)	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	透明	5.0	0.3	4.5
(3)	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	透明	5.0	0.3	4.5
(4)	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	透明	5.0	0.3	4.5

1-4,6,8,10-エチルヘキシルアクリレート 50%
2-エチルヘキシルアクリレート 50%
1-4,6,8,10-エチルヘキシルアクリレート 50%
2-エチルヘキシルアクリレート 50%

実施例 6

実施例 1 と同様な条件にて表 6 に示すような二成分混合物 (1), (2), (3), (4) を合成し、加工特性を測定した結果を表 6 に示した。いずれも加工特性は良好であった。

以下表 6

表 6

例	二成分混合物の組成										加工特性			
	(1) 成分										透明性	加工性	成形性	
	(2) 成分													
	MEA	BuA	MMA	AA	BA	BuA	EDMA							
(a)	50	50	30.5	1.5	—	—	—	—	—	—	透明	良好	良好	
(b)	50	50	20.5	—	1.5	—	—	—	—	—	透明	良好	良好	
(c)	50	50	20.5	—	—	1.5	—	—	—	—	透明	良好	良好	
(d)	50	50	30.5	—	—	—	—	—	—	—	透明	良好	良好	

12

比較例	二液型化合物の組成		硬化分 (%)	硬化分 (%)	硬化分 (%)	硬化分 (%)	硬化分 (%)	硬化分 (%)
	成分 (A) (%)	成分 (B) (%)						
(12)	38	45	15	0	65.0	14.1	17.0	4.9
(13)	38	45	15	0.05	21.0	37.0	20.3	3.9
第2例	38	45	15	0.1	4.2	32	30	18
(14)	38	45	15	2	0.5	23	21.5	2.2
(15)	38	45	15	5	0.1	23	30.5	3.3
比較例	38	45	15	6	0.1	20.5	37.2	24.3

本発明例は全ての設置を満足させる。

本発明によつて得られる種々の加工特性について、一例として実例例として合成した試料(II)を用いた場合の試験結果を以下に示す。試料(II)を含まぬ場合を比較例としてある。

2) 更に加圧プレス板を160℃に加熱後、真

3) ポリ塩化ビニル(平均重合度カノ₃)の部、ヨロヨ樹脂(メチルメタクリレート、ブタジエン、スチレン共重合樹脂、メタプレネローエロウ、三誘レイヨンE.E.類)の部、およびメチルメタクリレート系安定剤の部、エポキシ系安定剤の部、ブチルスチアレート部の部、脂肪族のポリグリセロールエステル部の部に試料④を各部混合し、その中のブロー成形機を用いてブロー成形性のテストをおこなつたところ、試料④を含む場合は長時間運転してもブローボトルの表面は、美事な光沢があり、スクリー一回転数を増加しても成形トルクはほぼ一定であつた。比較例③を用いた場合はスクリー一回転数の増加と共にトルクが増大し生産性は向上したかつた。一方、試料④を含みぬものは運転開始後、約1時間でボトルの表面が肌荒れしブローマ-

が固着になつた。即ち、試料(v)を混合することにより長時間、高速度にて安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂(平均重合度1200) 100部、鉛系安定剤2.2部、ブチルステアレート0.7部、ステアリン酸0.3部および市販の耐侯性衝撃性改質材10部と共に試料(v)を1部混合し、400g押出機にて中空パイプを成形したところ、表面つやの良、ゲル化の進んだパイプが長時間に渡つて成形できた。試料(v)を含むものはアーマークの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例1に示した軟質配合にて試料(v)を3部含むロールシートを同様な条件で作成後、2mm厚に加圧プレスし、ダンベル試片となして80℃にて引張り試験をおこなつたところ強度、伸度共に試料(v)を含むものが大であった。

特許出願人 三麗レヨン株式会社

代理人 弁護士 吉 沢 敏 夫

7 前記以外の発明者

広島県大竹市黒川3丁目2-6 中浜アパート 8-1-24
藤 田 正 弘

広島県大竹市黒川3丁目2-6 中浜アパート 8-1-24
長谷川 肇

広島県大竹市黒川3丁目1-2-401 中浜アパート
藤 田 正 弘

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.